

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121173

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C07C 67/54
C07C 67/52
C07C 69/82
C08G 63/183

(21)Application number : 2000-255839

(71)Applicant : IS:KK

CLEAN JAPAN CENTER

(22)Date of filing : 25.08.2000

(72)Inventor : INADA SHUJI

SATO KIKUTOMO

(30)Priority

Priority number : 2000073247
2000238061Priority date : 16.03.2000
07.08.2000

Priority country : JP

JP

(54) METHOD FOR PURIFYING CRUDE BIS- β -HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE AND THE
THUS PURIFIED BIS- β -HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for obtaining highly purified bis- β -hydroxyethyl terephthalate.SOLUTION: This method for purifying bis- β -hydroxyethyl terephthalate comprises the following two steps: (1) crude bis- β -hydroxyethyl terephthalate containing a total of ≤ 50 ppm of (i) cations consisting of Na, Mg, Ca, Fe, Co, Zn, Ti, Sn Sb, Ge and P and (ii) anions consisting of halogens, NO₂, NO₃, PO₄ and SO₄ is put to crystallization and (2) the thus crystallized bis- β -hydroxyethyl terephthalate is evaporated or distilled under reduced pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121173

(P2002-121173A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 67/54

C 0 7 C 67/54

4 H 0 0 6

67/52

67/52

4 J 0 2 9

69/82

69/82

B

C 0 8 G 63/183

C 0 8 G 63/183

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-255839(P2000-255839)

(71) 出願人 598059468

(22) 出願日 平成12年8月25日(2000.8.25)

株式会社アイエス

東京都港区虎ノ門一丁目18番1号

(31) 優先権主張番号 特願2000-73247(P2000-73247)

(71) 出願人 595151327

(32) 優先日 平成12年3月16日(2000.3.16)

財団法人クリーン・ジャパン・センター

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

東京都港区虎ノ門三丁目6番2号 第2秋

(31) 優先権主張番号 特願2000-238061(P2000-238061)

山ビル3階

(32) 優先日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(72) 発明者 稲田 修司

大阪府吹田市藤白台4丁目6番6号

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 佐藤 菊智

広島県福山市加茂町中野3丁目68番地

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構循環型PETボトルリサイクル技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート精製方法および精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート

(57) 【要約】

【課題】 高度に精製されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得る方法を提供すること。

【解決手段】 (1) (i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、GeおよびPよりなるカチオン並びに(ii)ハロゲン、NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄よりなるアニオンの合計含有量が50ppm以下である粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを晶析に付し、次いで(2)晶析されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを、減圧下で蒸発または蒸留してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを精製せしめることによるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、GeおよびPよりなるカチオン並びに(ii)ハロゲン、NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄よりなるアニオンの合計含有量が50ppm以下である粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート

を晶析に付し、次いで(2)晶析されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを、減圧下で蒸発または蒸留してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを精製せしめることを特徴とするビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法。

【請求項2】 ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの晶析は、エチレングリコールを主たる溶媒とし、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液を脱イオン工程に付して得られた溶液について実施する請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 蒸発または蒸留を130～250℃の範囲の温度で実施する請求項1記載の精製方法。

【請求項4】 蒸発または蒸留を300Pa(2.25mmHg)(絶対圧)以下の減圧下で実施する請求項1記載の精製方法。

【請求項5】 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が40ppm以下である請求項1記載の精製方法。

【請求項6】 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が30ppm以下である請求項1記載の精製方法。

【請求項7】 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール解重合に由来する請求項1記載の精製方法。

【請求項8】 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール解重合により得られた反応混合物を脱カチオン処理および/または脱アニオン処理して得られた生成物に由来する請求項1記載の精製方法。

【請求項9】 前記反応混合物が脱カチオン処理および/または脱アニオン処理の前に脱色処理される請求項8記載の精製方法。

【請求項10】 前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が15ppm以下である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを

得る請求項1に記載の精製方法。

【請求項11】 前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が5ppm以下である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを

得る請求項1に記載の精製方法。

【請求項12】 ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの含有量が97重量%以上である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを

得る請求項1に記載の精製方法。

【請求項13】 請求項1に記載の精製方法で得られた

精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートのポリエチレンテレフタレートの製造のための使用。

【請求項14】 請求項1に記載の精製方法で得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを重縮合触媒の存在下重合せしめることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項15】 請求項1に記載の精製方法で得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびテレフタル酸を重縮合触媒の存在下重合せしめることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの新規なる精製方法およびそれを用いてポリエチレンテレフタレートを製造する方法に関するものである。ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、繊維、フィルム、樹脂など各種成形分野で極めて有用なポリエステルであるポリエチレンテレフタレートの原料などとして、工業的に広く用いられているものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル、殊にエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルは、上述のごとく、各種用途に広く用いられている。その製造方法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化によるか、テレフタル酸の低級アルキルエステル、殊にジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応を経由して、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを

含む中間体を経たのち、通常はそれをそのまま高温、高真空下に縮合重合を行わせる工程に供する方法が、現在、主として実用的に実施されている。ポリエステルの用途は、その優れた性能に基づき、近年、ますます多岐にわたり、従って、その高品質化への要求性能も多様化かつ高度化しつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリエチレンテレフタレートは、基本的に、高温、高真空下に重合触媒として各種金属化合物を存在させ、長時間溶融状態に保持されて高重合度化されて製造される。ポリエチレンテレフタレートにより各種要求品質を網羅的に満たすことは容易ではない。従って、種々の要求品質を満足させてポリエステルの高品質化させる手段として、従来、ポリエステル中に新規な共重合成分を加えたり、重合触媒を改良したり、各種添加物を加えるなどの方法が提案されてきた。しかしながら、抜本的な方策とはなり得ていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリエステルの高品質化には、まずポリエステル原料の高品質化が基本であり、それによって本質的に高品質化されたポリエステルを得ることが可能となるのであって、前述した

各種高度化手段は必要に応じて併用する補助的手段と位置付けて種々検討を重ねた。ポリエステル原料として、テレフタル酸、あるいは、その低級アルキルエステルであるジメチルテレフタレートに精製については、従来から各種の提案がなされているが、より最終ポリマーに近い原料あるいは中間体であるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートについては、高品質化を達成する実用的手段が明らかになっていない。本発明はビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを高純度に精製する手段を究明し、それにより高品質化されたポリエステルを得るための極めて有用な手段としようとするものである。

【0005】すなわち、本発明によれば、(1)(i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、GeおよびPよりなるカチオン並びに(ii)ハロゲン、NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄よりなるアニオン合計含有量が50ppm以下である粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを晶析に付し、次いで

(2) 晶析されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを、減圧下で蒸発または蒸留してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを精製せしめることを特徴とするビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法が提供される。

【0006】従来、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、蒸発または蒸留によらず、再結晶操作により高品質化する提案が種々なされている。しかし、このような手法によっては、外見上あたかも高品質化したかのように見えるものの、実際には、なお不純物が残存し、それが高品質化されたポリエステルを得るうえでの障害となる場合が多かった。ことに、使用済みポリエステルを回収し、エチレングリコールによってビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに解重合して再度ポリエステルを得ようとする場合にあっては、使用済みポリエステル製品に付着或いは同伴する異物による弊害が顕著に認められることが多かった。一方、蒸発または蒸留精製により精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ようとする提案もなされているが、その場合にあっては、通常、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、蒸発または蒸留操作にかけられた場合、障害となる縮合反応が顕著に起こり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート溜分を実用的に得ることが困難であった。

【0007】本発明者の検討結果によれば、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの蒸発または蒸留におけるかかる弊害は、その蒸発または蒸留操作に到るまでにおいて、脱カチオンおよび/または脱アニオン処理し、さらに、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質を実質的に除去し、しかるのち、130~250℃というビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが品質劣化を起こしにくい温度領域

において減圧下蒸発または蒸留することによって、実質的に抑止することが可能となることを見出し先に提案した。本発明者はさらに検討を深め、この度、該減圧下蒸発または蒸留するに先立ち、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを晶析せしめることにより、高品質化されたポリエステルの得るのに極めて好適な精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができるとを見出し上記本発明方法に到達したのである。

【0008】本発明において、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートから精製されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート溜分を実用的に得るには、減圧下に蒸発または蒸留を実施することが必要である。それを実用的に実施するには、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの蒸発または蒸留を蒸発または蒸留温度・圧力下における沸点蒸発または蒸留すなわち平衡蒸発または蒸留ではなく、一度蒸発したビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの分子が実質的に再び蒸発面へ戻ることなく、蒸発面から凝縮面への分子の一方的移動が起こる非平衡蒸発または蒸留を行うことが好ましく、従ってそれに適した特殊な蒸発または蒸留手段の使用が望ましい。かかる蒸発または蒸留操作は、一般に分子蒸留という名称で呼ばれることがある。

【0009】本発明では、かかる蒸発または蒸留操作を実施するにあたって、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートからの精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの収率を実用的に一層有利なレベルに得ようとするれば、蒸発または蒸留にかける粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物が、実質的に脱カチオンおよび/または脱アニオンされたものであり、かつ、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを晶析工程に付されたものであり、そして好ましくはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質が十分に除去されていることが望ましい。

【0010】その場合、工程(1)における粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとしては、(i) Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、GeおよびPよりなるカチオンおよび(ii)ハロゲン、NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄よりなるアニオンの合計イオン含有量が50ppm以下まで脱イオンされているものが用いられる。

【0011】この合計イオン含有量は40ppm以下が好ましく、より好ましくは30ppm以下である。合計イオン含有量は少ない程有利であるが、10ppmより少なくするには、より複雑な脱イオン工程が必要となり不経済となる。合計イオン含有量が30ppm程度であれば、蒸発または蒸留に実質的に支障を与えない。最も好ましい合計イオン含有量は10ppm以下である。またアニオンの合計含有量は1ppm以下が適当である。

【0012】前記のごとく特定カチオンおよびアニオンの合計イオン含有量とするためには、イオン交換体、こ

とにイオン交換樹脂を用いて脱イオンすることが好適である。その場合、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を、エチレングリコールを主たる溶媒とし、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液において脱カチオンおよび/または脱アニオン処理するのが実用的である。脱カチオンおよび/または脱アニオン処理は、順序は関係なく、どちらが先でも後でもよい。脱カチオン用イオン交換樹脂の例としては、アンバーライトの陽イオン交換樹脂（オルガノ社製）を、脱アニオン用イオン交換樹脂の例としてはアンバーライトの陰イオン交換樹脂（オルガノ社製）を挙げることができる。かかるイオン交換樹脂を用いる脱イオン工程は、それ自体公知の方法により実施することが可能である。好ましくは、脱カチオンおよび/または脱アニオンの操作を行う際に、エチレングリコールを主たる溶媒としそしてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液中でビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出することなく、かつ、イオン交換樹脂が安定に使用に耐え得るような温度条件と溶液中のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート濃度が選択される。

【0013】本発明においては、上記の如く工程（1）において、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを結晶として取り出す晶析工程を1回以上実施する。このビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを結晶として取り出す工程は、好ましくはエチレングリコールを主たる溶媒としビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液において、その濃度を、高温域においては溶液状態を保ち、低温域においてはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを析出するような条件で実施される。溶液状態を保つ高温域条件は、前述した脱イオン工程におけるイオン交換樹脂の耐熱温度内とすることが可能である場合が多い。

【0014】本発明の精製方法の工程（1）に用いられる粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、その中の合計イオン含有量が前記範囲内であると共に、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質を、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下であることが望ましい。

【0015】前述した本発明で用いられる特定の粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートと、従来一般に存在する本発明での規定を満たさないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとを、同条件に置いたときの挙動は、驚くべきことに全く異なっている。例えば、前記カチオンの重量が2,080ppmでありかつ前記アニオンの重量が22ppmである比較の粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を脱カチオンおよび脱アニオン処理することなくビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質の

含有量が5.0重量%になるまで濃縮して分子蒸留にかけると、得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは目視で明らかに認識できる程度に着色しており、分子蒸留中のオリゴマー生成率が9.2%と高く、同時に析出物が蒸留機の伝熱面に固着・堆積して蒸留時の安定な伝熱を阻害し、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの回収率も約70%以下となった。一方、脱カチオンおよび脱アニオン処理を行い、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを結晶として取り出す工程を経て、前記カチオン重量15ppmおよび前記アニオン重量1ppmまで脱イオンした粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを同一条件まで濃縮し、同一条件で分子蒸留にかけると得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートには目視で判別できる着色は無く、分子蒸留中のオリゴマー生成率は1~1.5%程度であり、析出物が蒸留機の伝熱面に固着することもほとんどなく安定な連続運転が可能となり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの回収率は約98%ないしそれ以上であった。

【0016】本発明では、工程（2）の蒸発または蒸留を実施する前に、好ましくは工程（1）の脱イオン処理を実施する前に、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートをエチレングリコール溶液中で脱色処理することが望ましい。脱色処理には活性炭などの吸着剤処理が有利である。また、この脱色処理は、工程（1）のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの晶析工程と組み合わせて実施することも可能である。この場合、脱色処理をビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートをエチレングリコール溶液中、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出しないような温度・濃度条件下に行い、活性炭などの吸着剤を分離除去した後、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出するような温度・濃度条件においてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを採取することができる。

【0017】本発明の工程（2）は、工程（1）で晶析されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを減圧下に蒸発または蒸留に付すことにより実施される。その蒸留温度は130~250℃の範囲が好ましく、160~220℃の範囲が一層好ましい。また圧力は、300Pa（2.25mmHg）（絶対圧）以下の減圧下であることが好ましく、70Pa（0.5mmHg）（絶対圧）以下の範囲が一層有利である。さらに蒸発または蒸留機中におけるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの平均滞留時間は2時間以下、好ましくは1.5時間以下であるのが有利である。

【0018】工程（2）蒸発または蒸留精製により回収された精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、極めて高品質であり、前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が15ppm以下、好適には5ppm以下である。さらにビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレ

ートの含有量が97重量%以上、好適には98重量%以上である。かくして得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートもしくはその共重合ポリエステルに好適に使用される。

【0019】本発明によって得た精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、前述のごとき各種用途に広く用いられるポリエステルの原料の少なくとも一部として、例えば単独であるいはテレフタル酸と混合して使用するに好適なものである。具体的には、重合触媒として、それ自体公知のものが使用できる。例えばアンチモン化合物、チタン化合物あるいはゲルマニウム化合物が使用できる。

【0020】かかるポリエステルには、エチレンテレフタレートを主たる構成単位とするものであり、他の構成成分の1種以上を少割合共重合したものの含まれる。他の構成成分の許容される範囲は、例えば、全構成単位当り通常40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好適には20モル%以下である。共重合され得る他の構成成分の例としては、ジカルボン酸成分として例えばイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナトリウムスルホイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸；セバチン酸、アジピン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき脂環族ジカルボン酸のごときものを挙げることができる。また、ジオール成分として、例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビス-β-ヒドロキシエチルビスフェノールA、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルスルホン、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。また、ヒドロキシカルボン酸類、例えば、p-ヒドロキシエトキシフェニルカルボン酸も、他の共重合成分の例として挙げることができる。さらに、他の共重合成分として、3官能以上の多官能化合物および／または単官能化合物を併用することもできる。これらの他の成分はポリエステルが線状を保つ範囲において可能である。3官能以上の多官能化合物の例としては、トリメチン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールなど、また、単官能化合物の例としては、ジフェニルモノカルボン酸、ジフェニルエーテルモノカルボン酸、フェノキシポリエチレングリコールなどを挙げることができる。これら各種共重合成分はエステル状態にするなど、機能的誘導体として用いることが可能である。これらは1種または2種以上で使用することができる。

【0021】本発明者の検討結果によれば、本発明の方法によって得た精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフ

タレートをその製造原料の少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として何ら問題なく使用可能である。さらに、各種ポリエステル成形物を解重合して実質的に精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの段階に戻す場合にあって、通常、それはエチレングリコールを用いて解重合工程を実施することより、得られた解重合物はエチレングリコールを主溶媒とする溶液として得ることができ、その溶液をそのまま、あるいは適当な濃度に調整したうえで、前述したカチオンおよび／またはアニオンを除去する工程、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを結晶として取り出す工程、また必要に応じその前、その間および／または後に脱色工程を経由することにより、本発明の方法に供する粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含有する組成物とすることができ、それに本発明の精製方法を適用して精製されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができる。

【0022】そしてその精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、高品質のポリエステルの再度製造する原料の少なくとも一部として供することが可能なのである。本発明によれば、解重合せんとするポリエステル成形物が、商品形態となっている場合のように他の材料と混在していたり、ごみのような異物と混在しているような状態にあっても、必要に応じ、選別、濾別、などの異物除去工程を適用することによって、本発明の実施を可能とする粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができる。

【0023】そのような具体的な例を挙げれば、例えば、ポリエステル成形品が繊維状の商品形態をとっていた場合、異種繊維と混在していたり、ポリエステル中に用いられている酸化チタンのごとき無機物を含んでいた状況、ポリエステルがフィルム状の形態であった場合に他種フィルム材料と混在したり、ポリエステル中に用いられている各種滑剤などを含んでいた状況、ポリエステルがその他の各種成形品、例えばボトルの形態であった場合に、蓋部分やボトム部分に用いられたポリエチレンなどの他種材料とともに破碎されて混在するような状況や、ラベルなどに用いられた紙またはプラスチック類のような他種材料と混在しているような状況は、むしろ通常にある状況であるが、本発明者の検討結果によれば、液々分離や固液分離など、従来公知の手法を適用し、かつ本発明の方法と、必要に応じ前述したような各種手法を用いることにより、高品質の目的物とすることが可能である。

【0024】

【実施例】本発明をさらに具体的な態様について説明するために、以下実施例を挙げる。本発明が、これらの例のみに限定されるものではない。

【0025】実施例1

使用済みペットボトル（ポリエチレンテレフタレート樹脂よりなる）の粉碎フレーク53kgとエチレングリコール386kgとを0.5m³の攪拌機付オートクレーブに仕込み、公知のエステル交換触媒であるナトリウムメチレート0.27kgを添加して220℃、0.15MPaの条件下で3.3時間解重合して、エチレングリコールを主たる溶媒としビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの主たる溶質とする溶液とし、この溶液を55℃に降温して全量活性炭による脱色処理をして350kgの原溶液を得た。原溶液の濃縮溶質中の総カチオン重量は2,080ppm、総アニオン重量は22ppmであった。この原溶液150kgを55℃の温度でカチオンイオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライトIR120-B）により脱カチオンし、続いてアニオンイオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライトIRA-400）により脱アニオンを行った。脱イオン後溶液の濃縮溶質中の総カチオン重量は9.4ppm、総アニオン重量は0ppmであった。この脱カチオン・脱アニオンされた溶液を、ジャケット付攪拌式晶析槽中で5℃のブラインによって5℃まで冷却して晶析を3時間かけて行い、次いでバスケット型遠心分離機によって析出したビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとエチレングリコールとの遠心分離を行いビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの湿潤ケーキを得た。このときの固形物含有量は57.6重量%であった。該ケーキを90～100℃に加熱・溶解して500リッターの攪拌機付・真空発生装置付オートクレーブに仕込み135℃、10,670Pa（80mmHg）の条件下で溶液中のエチレングリコール残重量が20%になるまでエチレングリコールを留去した後、伝熱面積0.5m²の真空薄膜蒸発機にて150℃、200Pa（1.5mmHg）の条件

*でビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質含有量が5.0重量%になるまで濃縮して粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物25.2kgを得た。

【0026】この粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物25.2kgを伝熱面積0.5m²の分子蒸留機にかけて温度200℃、24Pa（0.18mmHg）の条件下で75分かけて分子蒸留し、精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート23.9kgを得た。得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質分析値を表1に示す。次いで、得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの常温粉末500gを1,000ccの攪拌機付ガラス製重合器に入れ、窒素ガスで十分に置換し、窒素ガス雰囲気下で130℃まで加温してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを溶融した後、予め沸点状態のエチレングリコールに六方晶系の二酸化ゲルマニウムを完全溶解した二酸化ゲルマニウム0.2重量部の液27.2gを重合触媒として窒素ガス雰囲気下で添加し攪拌しながら20分かけてエチレングリコールの沸点（197℃）まで昇温し、さらに、常圧、197℃の条件下で45分間加熱、攪拌を行いポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。続けて、このオリゴマーを280℃、90Pa（0.7mmHg）の条件下で2時間かけて重縮合してポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質分析値を表2に示す。精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートのいずれも実用上極めて優れた品質レベルであった。

【0027】

【表1】

1. 光学密度	0.003
2. 酸価 (KOH mg/g)	0.4
3. ケン化価 (KOH mg/g)	439
4. 融点 (℃)	112
5. 白度	L=99.47, a=-0.74, b=0.51
6. 総カチオン重量 (ppm)	0.76
7. 総アニオン重量 (ppm)	0
8. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有量 (重量%)	99.29
9. モノ-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有量 (重量%)	0.46
10. オリゴマー含有量 (重量%)	0.25

【0028】表中の光学密度とはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質評価法であり、着色物含量に比例的とする量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長380μm、セル長10mmにて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法※

※のL（明るさ）、a（赤色度）、b（黄色度）値で示した。

【0029】

【表2】

1. 極限粘度 ([η])	0.676
2. ジエチレングリコール (重量%)	1.12
3. カルボキシル末端基 (μeq/g)	10.1
4. 白度	L=84.6, a=-2.8, b=-4.6

【0030】表中の極限粘度はオルソクロロフェノール 50 中30℃で測定した。また、白度は測色色差計で測定

し、ハンター法のL（明るさ）、a（赤色度）、b（黄色度）値で示した。

【0031】比較例1

実施例1で脱色、脱アニオン、脱カチオン処理した原溶液100kgを冷却晶析を行わないで実施例1と同一の操作を行った。得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは目視で僅かに識別できる程度の極めて薄*

1. 光学密度	0.061
2. 酸価 (KOH mg/g)	0.44
3. ケン化価 (KOH mg/g)	438
4. 融点 (°C)	112
5. 白度	L=98.93, a=-0.81, b=1.4
6. 総カチオン重量 (ppm)	0.88
7. 総アニオン重量 (ppm)	0
8. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有量 (重量%)	97.97
9. モノ-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有量 (重量%)	1.29
10. オリゴマー含有量 (重量%)	0.74

【0033】表中の光学密度とはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質評価法であり、着色物含量に比例的とする量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長380μm、セル長10mmにて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のL（明るさ）、a（赤色度）、b（黄色度）値で示した。

【0034】次に得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの常温粉末500gを1,000ccの攪拌機付ガラス製重合器に入れ、窒素ガスで十分に置換し、窒素ガス雰囲気下で130°Cまで加温してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを溶融した後、予め沸点状態のエチレングリコールに六方晶系の二酸化*

*い黄色を結晶の塊同士の重なるの部分に認めた。分子蒸留機の運転には全く支障はなかった。得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質分析値を表3に示す。

【0032】

【表3】

※ゲルマニウムを完全溶解した二酸化ゲルマニウム0.2重量部の液27.2gを重合触媒として窒素ガス雰囲気下で添加し攪拌しながら20分かけてエチレングリコールの沸点（197°C）まで昇温し、さらに、常圧、197°Cの条件で45分間加熱、攪拌を行いポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。続けて、このオリゴマーを280°C、90Pa（0.7mmHg）の条件で2時間かけて重縮合してポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質分析値を表4に示す。

【0035】

【表4】

1. 極限粘度 ($[\eta]$)	0.688
2. ジエチレングリコール (重量%)	1.12
3. カルボキシル末端基 ($\mu\text{Cq/g}$)	10.1
4. 白度	L=83.3, a=-1.6, b=3.6

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の各工程からサンプルとして抜き取ったビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート結晶の可視スペクトル図である。

【符号の説明】

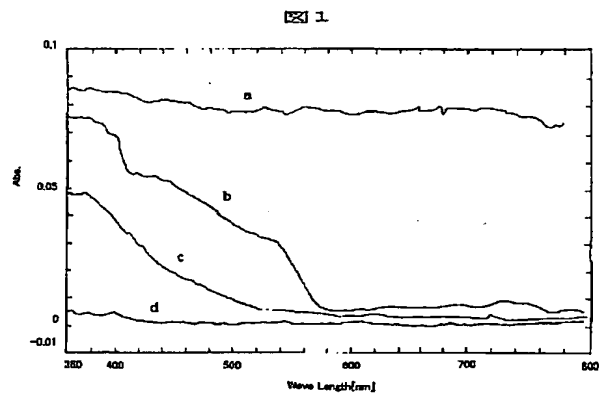
a 解重合後の結晶

b 活性炭脱色後の結晶

c 活性炭脱色、脱カチオン、脱アニオン、分子蒸留後の結晶

d 活性炭脱色、脱カチオン、脱アニオン、晶析、分子蒸留後の結晶

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AD11 AD15
BB14 BC51 BC52 BJ50 BN10
4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AC02
BA02 BA03 BA04 BA05 BB13A
BD03A BF09 BF25 BF26
BH02 CB06A DB13 FB07
FB12 FC03 FC08 HA01 KD01
KD03 KD07 KD17 KE02 KE03
KG01 KG02 KG03

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成14年7月31日(2002. 7. 31)

【公開番号】特開2002-121173(P2002-121173A)

【公開日】平成14年4月23日(2002. 4. 23)

【年通号数】公開特許公報14-1212

【出願番号】特願2000-255839(P2000-255839)

【国際特許分類第7版】

C07C 67/54

67/52

69/82

C08G 63/183

【F I】

C07C 67/54

67/52

69/82

B

C08G 63/183

【手続補正書】

【提出日】平成14年3月12日(2002. 3. 12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】表中の光学密度とはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの商品評価法であり、着色物含量に比例的とする量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長380nm、セル長10mmにて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のL(明るさ)、a(赤色度)、b(黄色度)値で示した。